

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01J 61/067

H01J 61/06 H01J 1/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99118356.8

[43]公开日 2000 年 5 月 31 日

[11]公开号 CN 1254938A

[22]申请日 1999.8.24 [21]申请号 99118356.8

[30]优先权

[32]1998.8.24 [33]JP [31]253277/1998

[71]申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 浜田宗光 武石明 高桥诚

淀川正忠 原田拓

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

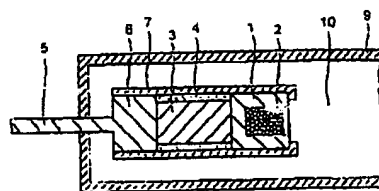
代理人 吴增勇 傅康

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 11 页

[54]发明名称 放电灯及其电极

[57]摘要

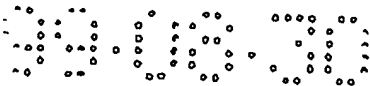
本发明的放电灯电极包括一端开口的柱形储存器 1 和容纳在柱形储存器 1 中的电子发射材料 2, 储存器 1 和电子发射材料 2 是混合氧化物和/或含氮的混合氧化物的主元件, 作为金属元素成分, 混合氧化物包含: 包括 Ba, Sr, Ca 中至少一种的第一成分; 包括 Zr 和 Ti 中至少一种的第二成分; 包括 Ta 和 Nb 中至少一种的第三成分。从储存器 1 的开口侧看到的电子发射放电材料 2 的暴露面处第一成分的含量百分比高于储存器 1 的开口侧端面处第一成分的含量百分比。



BEST AVAILABLE COPY

ISSN 1000-4274

专利文献出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种用于放电灯的电极，它包含：

一端开口的柱形储存器；以及

5 容纳在所述柱形储存器中的电子发射材料，

其特征在于：

所述储存器和所述电子发射材料包含含有混合氧化物和含氮的混合氧化物中的一种的主元件，作为金属元素成分，所述混合氧化物包含：包括 Ba，Sr，Ca 中至少一种的第一成分；包括 Zr 和 Ti 中
10 至少一种的第二成分；包括 Ta 和 Nb 中至少一种的第三成分，以及
从所述储存器的开口侧看到的所述电子发射材料的暴露面处所述第一成分的含量百分比高于所述储存器的开口侧端面处所述第一成分的含量百分比。

2. 权利要求 1 中所述的放电灯电极，其特征在于：所述储存器
15 的密度是理论密度的 60 % 或者更高。

3. 权利要求 1 的任一项中所述的放电灯电极，其特征在于：所述放电面的平均曲率半径是 10 至 150 微米。

4. 权利要求 1 的任一项中所述的放电灯电极，其特征在于：包含 Ta，Nb 和 Ti 中的至少一种的碳化物和/或氮化物存在于从所述
20 储存器的开口侧看到的所述电子发射放电材料的所述暴露面和所述储存器的开口端面，以及所述储存器的外侧和/或底部。

5. 权利要求 1 的任一项中所述的放电灯电极，其特征在于：当用 M^I 表示所述第一成分，用 M^{II} 表示所述第二成分，用 M^{III} 表示所述第三成分时，所述储存器和所述电子发射材料包含从以下选择的至
25 少一种晶体：

$M^I M^{II} O_3$ 型晶体，

$M^I_5 M^{III}_4 O_{15}$ 型晶体，

$M^I_7 M^{III}_6 O_{22}$ 型晶体，

$M^I M^{III} O_2 N$ 型晶体, 以及

$M^I_6 M^{II} M^{III}_4 O_{18}$ 型晶体。

6. 权利要求5的任一项中所述的放电灯电极, 其特征在于: 用 M^{II} 代替 M^{III} 的的一部分, 并且, 用 M^{III} 代替 M^{II} 的一部分。

5 7. 一种用于放电灯的电极, 它包括:

一端开口的柱形储存器; 以及

容纳在所述储存器中的电子发射材料;

其特征在于:

所述储存器和所述电子发射材料包含混合氧化物和含氮的混合
10 氧化物的主元件, 作为金属元素成分, 所述混合氧化物包含: 包括
Ba, Sr, Ca 中至少一种的第一成分; 包括 Zr 和 Ti 中至少一种的第二成分; 包括 Ta 和 Nb 中至少一种的第三成分; 以及

所述电子发射材料是多孔材料, 其孔隙率的百分比是 45 % 至 80 %。

15 8. 权利要求7中所述的放电灯电极, 其特征在于: 所述储存器的密度是理论密度的 60 % 或者更高。

9. 权利要求7的任一项中所述的放电灯电极, 其特征在于: 所述放电面的平均曲率半径是 10 至 150 微米。

10. 权利要求7的任一项中所述的放电灯电极, 其特征在于: 包
20 含 Ta, Nb 和 Ti 中的至少一种的碳化物和/或氮化物存在于从所述储存器的开口侧看到的所述电子发射材料的所述暴露面和所述储存器的开口端面, 以及所述储存器的外侧和/或底部。

11. 权利要求7的任一项中所述的放电灯电极, 其特征在于: 当
25 用 M^I 表示所述第一成分, 用 M^{II} 表示所述第二成分, 用 M^{III} 表示所述第三成分时, 所述储存器和所述电子发射材料包含从以下选择的至少一种晶体:

$M^I M^{II} O_3$ 型晶体,

$M^I_5 M^{III}_4 O_{15}$ 型晶体,

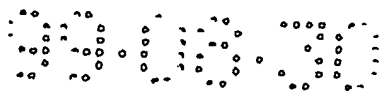
$M^I M^{III}_6 O_{22}$ 型晶体,

$M^I M^{III} O_2 N$ 型晶体, 以及

$M^I_6 M^{II} M^{III}_4 O_{18}$ 型晶体。

12. 权利要求6的任一项中所述的放电灯电极, 其特征在于: 用
- 5 M^{II} 代替 M^{III} 的的一部分, 并且, 用 M^{III} 代替 M^{II} 的一部分。

13. 一种包括权利要求1至12的任一项中的放电灯电极的放电灯。



说明书

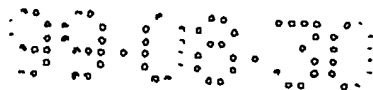
放电灯及其电极

5 本发明涉及放电灯的电极以及具有这种电极的放电灯,后者准备用于液晶显示装置的背光、电灯荧光灯或者用作传真或扫描器的读光源的小尺寸荧光放电灯。

 当前,关于节约能源、自然资源和其它资源的社会需求已经上升,而随着这种需求的上升,已经在减小显示器或普通照明光源的能量方面取得积极的进展。例如,已经在用低能源消耗的液晶显示器代替阴极射线管(CRT)方面,或者在用具有较高的能量效率和较长寿命的电灯荧光灯代替白炽灯方面取得快速的进展。与此相一致,高压水银荧光灯(capillary fluorescent lamp)已经迅速用作液晶显示器的背光或者用作电灯荧光灯。

15 通常,把荧光灯分成利用借助热电子发射的弧光放电的热阴极荧光灯和利用借助二次电子发射的辉光放电的冷阴极荧光灯。由于热阴极荧光灯的阴极电压降小于冷阴极荧光灯的阴极电压降,所以,就电压而言,其效率是高的。此外,由于热阴极荧光灯利用热电子发射,并且,它可以采用大的电流密度,所以,与冷阴极荧光灯相比,它比较容易产生高亮度。因此,热阴极荧光灯适合于需要大的光通量的光源,例如,大面积的液晶显示器的背光,电灯荧光灯,传真或扫描器的读光源等。

25 作为热阴极荧光灯的传统电极,例如,已知一种在钨线圈中涂敷包含过渡金属成分和钡(Ba)的碱土金属的荧光灯(日本专利 JP-A-59-75553)。但是,由于在该专利中描述的电极发生热电子发射,所以,它需要预热,并且难于象冷阴极荧光灯那样使电极毛细化。因此,不容易把该电极用于笔记本个人计算机的薄型并且重量轻的液晶显示器,并且也不适合于把电灯荧光灯小型化。

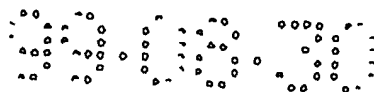


另一方面，在日本专利 JP-A-4-73858 中公开一种具有不需要预热以便毛细化的结构的电极，其中，钨的双绕线圈粘附有包括钨、钙和锶的氧化物的发射物质。但是，在利用这种结构的电极的放电灯中，放电期间产生的汞（Hg）离子或者惰性气体离子撞击所述电极并且溅出电子发射物质，显著地发生所谓离子溅射。当离子溅射显著时，电子发射物质被耗尽，于是，不能在长的时间间隔内维持稳定的弧光放电。此外，发生以下现象：溅射的电子发射物质使灯玻璃管的内壁发黑（管壁的黑化），于是，在早期就降低了提供的光通量。

美国专利 No. 2, 686, 274 描述了一种通过对例如 Ba_2TiO_4 的陶瓷进行还原处理而制成半导体性质的棒状电极。但是，这种结构的陶瓷半导体电极涉及以下问题：它们在抗热冲击方面是脆弱的，容易受到汞离子或惰性气体离子的溅射的损害，或者，电流密度小。

鉴于这种先有的热阴极荧光灯，本专利申请的发明人提出过具有以下结构的电极：该结构把陶瓷半导体支撑在一端开口而另一端闭合的柱形容器中，并且，对于所述电极和利用该电极的放电灯，他们作出了各种各样的改进（日本专利 JP-A-6-103627；日本专利 JP-A-1-65764；日本专利 JP-A-2-186550；日本专利 JP-A-2-186527；日本专利 JP-A-4-43546；日本专利 JP-A-6-267404；日本专利 JP-A-9-129117；日本专利 JP-A-10-12189；日本专利 JP-A-6-302298；日本专利 JP-A-7-142031；日本专利 JP-A-7-262963；和日本专利 JP-A-10-3879）。这种结构的电极具有以下特征：不需要预热；有可能毛细化；以及由于抑制了由离子溅射或蒸发引起的损害，所以具有长的寿命。但是，对于不需要更换的液晶显示器的背光而言，所述电极的寿命必须长于安装有该显示器的机器，针对这个目的，应当进一步提高所述电极的寿命。如果频繁地重复接通和断开使荧光放电灯受到相当大的损害，相应地大大缩短了其寿命，并且该荧光放电灯被用来代替白炽灯，则必须避免由于重复接通和断开而缩短其寿命。

因此，本发明的目的是延长热阴极荧光灯的寿命。



可以通过以下 (1) 至 (8) 中的任一项来实现上述目的。

(1) 一种用于放电灯的电极，其中，形成一侧开口的柱形存储器，并且，存储器中承载着电子发射材料，而所述存储器和所述电子发射材料是混合氧化物的主要元件，作为金属元素成分，所述混合氧化物包含：包括 Ba, Sr, Ca 中至少一种的第一成分；包括 Zr 和 Ti 中至少一种的第二成分；包括 Ta 和 Nb 中至少一种的第三成分；和/或混合氧化物包含氮，并且，从所述存储器的开口侧看到的电子发射放电材料的暴露面中第一成分的含量百分比大于所述存储器的开口侧端面中第一成分的含量百分比。

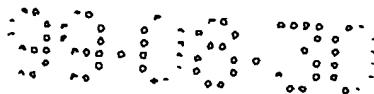
(2) 一种用于放电灯的电极，其中，形成一侧开口的柱形存储器，并且，存储器中承载着电子发射材料，而所述存储器和所述电子发射材料是混合氧化物的主要元件，作为金属元素成分，所述混合氧化物包含：包括 Ba, Sr, Ca 中至少一种的第一成分；包括 Zr 和 Ti 中至少一种的第二成分；包括 Ta 和 Nb 中至少一种的第三成分；和/或混合氧化物包含氮，并且，所述电子发射材料是多孔材料，其孔隙率的百分比是 45 % 至 80 %。

(3) 以上 (1) 或者 (2) 中所述的放电灯电极，其中，所述存储器的密度是理论密度的 60 % 或者更高。

(4) 以上 (1) 至 (3) 中任一项内所述的放电灯电极，其中，所述放电面的平均曲率半径是 10 至 150 微米。

(5) 以上 (1) 至 (4) 中任一项内所述的放电灯电极，其中，在从所述存储器的开口侧看到的电子发射放电材料的暴露面中和所述存储器的开口端面中，以及在所述存储器的外侧和/或底部，存在包含 Ta, Nb 和 Ti 中的至少一种的碳化物和/或氮化物。

(6) 以上 (1) 至 (5) 中任一项内所述的放电灯电极，其中，当用 M^I 表示第一成分，用 M^{II} 表示第二成分，用 M^{III} 表示第三成分时，所述存储器和所述电子发射材料包含从以下选择的至少一种晶体：



$M^I M^{II} O_3$ 型晶体

$M^I_5 M^{III}_4 O_{15}$ 型晶体

$M^I_7 M^{III}_6 O_{22}$ 型晶体

$M^I M^{III} O_2 N$ 型晶体

5 $M^I_6 M^{II} M^{III}_4 O_{18}$ 型晶体。

(7) 以上(6)的任一项中所述的放电灯电极, 其中, 用 M^{II} 代替 M^{III} 的一部分, 并且, 用 M^{III} 的一部分代替 M^{II} 的一部分。

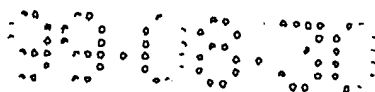
(8) 一种具有以上(1)至(7)中任一项内的放电灯电极的放电灯。

10 本发明人查明: 在热阴极荧光灯中, 在辉光放电时显著地发生对电极的离子溅射, 并且, 实验证明, 通过应用他们实现的本发明, 有可能从所述辉光放电快速地转移到弧光放电。

具体地说, 通过确定电子发射材料的暴露面中第一成分的含有率大于所述储存器的开口侧端面中第一成分的含有率, 换言之, 通过规定所述储存器的开口侧端面处第一成分的含有率为低, 来提高所述储
15 存器的开口侧端面中的导电率, 于是, 容易在电子发射材料的暴露面上产生放电。这样, 所述储存器就足以起导电通路的作用, 并且, 在所述储存器的开口侧端面处不稳定放电的产生受到控制, 并立即在电子发射材料的暴露面上形成稳定的电弧点。因此, 有可能立即从辉光
20 放电转移到弧光放电。

此外, 如果把电子发射材料加工成具有 45 % 或者更高的孔隙率百分比的多孔材料, 那么, 由于大大地降低了热传导率, 所以, 提高了局部温度, 于是, 能够快速地从辉光放电转移到弧光放电。如果孔隙率百分比太高, 那么, 在放电期间电子发射材料脱落而缩短热阴极
25 荧光灯的寿命, 但是, 如果把孔隙率百分比控制在 80 % 以下, 则可以避免电子发射材料脱落, 使得缩短辉光放电的措施不会妨碍长寿命。

本发明能够显著地抑制导通时引起的电极强度降低, 这在由于频



繁的重复接通和断开而使辉光放电的次数很大时特别有效。

图 1 是显示本发明的放电灯电极的构成例子的截面图；

图 2 是说明本发明的放电灯电极的生产过程的流程图；

图 3 是显示具有本发明的放电灯电极的放电灯的构成例子的截面图；

图 4 是代替陶瓷材料的结构图的照片，以及显示放电灯电极表面的 Ba 分布的电子探针微分析（EPMA）图象；

图 5 是代替陶瓷材料的结构图的照片，以及显示放电灯电极表面的 Ta 分布的 EPMA 图象；

图 6 是代替陶瓷材料的结构图的照片，以及显示放电灯电极表面的 Ba 分布的 EPMA 图象；

图 7 是代替陶瓷材料的结构图的照片，以及显示放电灯电极表面的 Ta 分布的 EPMA 图象；

图 8 是代替陶瓷材料的结构图的照片，以及显示放电灯电极表面的 Ba 分布的 EPMA 图象；

图 9 是代替陶瓷材料的结构图的照片，以及显示放电灯电极表面的 Ta 分布的 EPMA 图象；

图 10 是代替视图的扫描电子显微镜的照片，以截面图的形式显示放电灯电极的晶粒结构；

图 11 是电子发射材料的粉末 X-射线衍射图；

图 12 是储存器的 X-射线衍射图；

图 13 是电子发射材料的粉末 X-射线衍射图；

图 14 是电子发射材料的粉末 X-射线衍射图；

图 15 是电子发射材料的粉末 X-射线衍射图；以及

图 16 是在与关于所述储存器的相同的条件下制造的盘形烧结产品的 X-射线衍射图。

放电灯电极

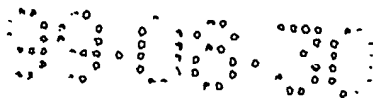


图1举例说明构成本发明的放电灯电极的例子。放电灯瞬时电极包括一端开口并且其中承载电子发射材料的柱形储存器1。在放电灯的灯管内，与来自反向电极方向的放电飞弧（fly）一起产生的离子、例如 Hg 离子或其它离子、与所述电极碰撞，但是，这时，离子被储存器1截断，于是，与电子发射材料2碰撞的离子数减少了。储存器1使电子发射材料2免于受离子的溅射，并且，起用来向电子发射材料2提供电流的导电通路的作用。

本发明的储存器和电子发射材料是混合氧化物或含氮混合氧化物的主要元件，并且，作为金属元素成分，所述混合氧化物包含：包括 Ba, Sr, Ca 中至少一种的第一成分；包括 Zr 和 Ti 中至少一种的第二成分；以及包括 Ta 和 Nb 中至少一种的第三成分。包含第一成分的混合物是低逸出功的电子发射成分。第二成分是产生具有高熔点的电子发射材料所必须的成分。第二成分的 Ti 和第三成分是构成后面所述的溅射保护层的混合物的提供源。如果储存器1包括与电子发射材料2相同的一类材料，则两者可以在电气上和机械上牢固地结合在一起。

第一、第二和第三成分包括混合氧化物或者含氮的混合氧化物。当用 M^I 表示第一成分，用 M^{II} 表示第二成分，用 M^{III} 表示第三成分时，储存器和电子发射材料最好包含从以下选择的至少一种晶体：

$M^I M^{II} O_3$ 型晶体

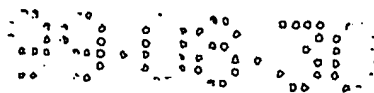
$M^I_5 M^{III}_4 O_{15}$ 型晶体

$M^I_7 M^{III}_6 O_{22}$ 型晶体

$M^I M^{III} O_2 N$ 型晶体

$M^I_6 M^{II} M^{III}_4 O_{18}$ 型晶体。

有这样的可能性：用 M^{II} 代替 M^{III} 的一部分，以及用 M^{III} 的一部分代替 M^{II} 的一部分。可以通过 X 射线衍射来证实这些晶体的存在。可以根据 X 射线衍射中峰值的移动来证实所述元素中的一部分被其它元素代替了。



在储存器和电子发射材料中，如果对于第一、第二和第三成分的总和，第一成分的原子比是 X ，第二成分的原子比是 Y ，而第三成分的原子比是 Z ，那么，最好是：

$$0.8 \leq X/(Y+Z) \leq 2.0$$

5

$$0.05 \leq Y \leq 0.6$$

$$0.4 \leq Z \leq 0.95$$

并且，更好的是：

$$0.8 \leq X/(Y+Z) \leq 1.6$$

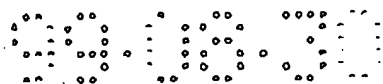
$$0.1 \leq Y \leq 0.4$$

10

$$0.6 \leq Z \leq 0.9$$

如果 $X/(Y+Z)$ 太小，则第一成分早期就由于放电而被耗尽。另一方面，如果 $X/(Y+Z)$ 太大，则在放电期间，电子发射材料容易蒸发和溅射，使得灯的管壁被强烈地黑化，导致灯亮度的降低。如果 Y 太小，则电子发射材料的熔点降低，于是紧密度容易上升，使得当采用在还原气氛中烘焙的方法生产电子发射材料时，难于把电子发射材料的孔隙率百分比保持在适当的值。结果，难于使电子发射材料成为多孔的以及相应地维持放电稳定。但是，如果 Y 太大，则电子发射材料的电阻太高，使得难于维持稳定的放电。如果 Z 太小，则当采用在还原气氛中烘焙的方法生产电子发射材料时，难于在储存器和电子发射材料的表面上形成碳化物和/或氮化物。因此，抗离子溅射的强度不足。另一方面，如果 Z 太大，则当采用在还原气氛中烘焙的方法生产电子发射材料时，储存器和电子发射材料被极大地蒸发和溅射。

电子发射材料最好是多孔的。由于是多孔的，就可以降低热传导率，于是容易提高局部的温度，使得容易从辉光放电转移待弧光放电，并且维持弧光放电的稳定。当电子发射材料是多孔的时，孔隙率百分比最好是 45 % 至 80 %，并且，更好的是 55 % 至 75 %。如果孔隙率百分比太低，则不能提供足以发射热电子的热储备效应，并且，难于或者多半是不可能从辉光放电转移到弧光放电。但是，另一方

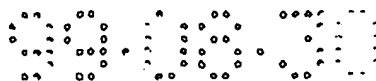


面，如果孔隙率百分比太高，则在放电期间电子发射材料容易脱落，导致缩短电极的寿命。

例如，按照下面所述那样，不是通过挤压成形，而是通过对临时焙烧的晶粒结构物质进行烧结来生产多孔电子发射材料。通过这种工艺生产的电子发射材料显示这样的特性：与其它晶粒结合的晶粒与至少一个元件组合，并且，晶粒的形状一般是不规则的，球形的或者针状的。在这种多孔电子发射材料中，多个晶粒中的一个晶粒表面是放电面，所述多个晶粒存在于储存器开口侧的表面（暴露面）中。所述放电面的平均曲率半径，就是说，存在于暴露面的晶粒的平均曲率半径最好是 10 至 150 微米，并且，更好的是 20 至 100 微米。当晶粒是不规则的时，曲率半径是所述晶粒的外接圆。可以借助电极横截面的扫描型电子显微镜照片来寻找所述放电面的曲率半径。通过把放电面的曲率半径限定在上述范围，就易于维持稳定的放电。如果弧光放电不稳定，那么，在电极中引起电压变化和温度变化，使得电极的寿命被缩短。如果曲率半径限定在以上范围，则当灯电流是 5 至 500 毫安时，其效果特别好。由于灯电流越小，最佳的放电面曲率半径越小，所以，可以随着灯电流而从上述范围适当地选择具体的和平均的曲率半径。如果灯电流是 5 毫安或者更大，则通常这电流已足以发射热电子，而当用于灯管直径 10 毫米或更小的高压水银灯（capillary lamp）时，通常使灯电流达到 500 毫安或小些。

储存器可以具有任何形状，只要它是柱形的、在一端开口并具有底部，并且，随着灯的直径而限于特定的尺寸。本发明的电极特别适合于高压水银灯（capillary lamp），因此，储存器最好具有 1 至 5 毫米最大直径、0.5 至 5 毫米长度、0.2 至 1 毫米侧壁厚度以及 0.2 至 2 毫米的底部厚度。

在从储存器的开口侧看到的电子发射材料的暴露面以及在所述储存器的开口侧端面处最好存在包含 Ta、Nb 和 Ti 中的至少一种的碳化物和/或氮化物。碳化物和/或氮化物包括溅射保护层，后者用来



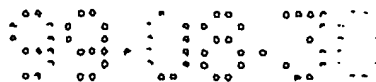
5 保护电子发射材料免受飞向电极的离子的损害。由于应当使第一成分暴露于电子发射材料的暴露面，所以，至少在电子发射材料的所述面上，溅射保护层必须是多孔的或者网膜状的。溅射保护层的厚度最好是大约3至10微米。如果太薄，则保护作用不足。但是，如果太厚，则难于暴露电子发射材料。碳化物和/或氮化物可以存在于不同于电子发射材料的暴露面的地方，并且还可以存在于不同于储存器开口侧的端面的地方。

10 构成溅射保护层的碳化物和氮化物的导电率高于储存器构成材料的导电率。例如，通过在储存器的表面上形成所述层，当该表面上的比电阻是10至500 $\mu\Omega\text{cm}$ 时，足以使储存器起导电通路的作用。对本发明的放电灯的供电通常是通过储存器的外侧和/或底部而不是其开口侧的端面进行的，并且，碳化物和/或氮化物最好还存在于储存器的外侧和/或底部。

15 作为被包含在溅射保护层中的至少包含Ta、Nb和Ti中的一种的碳化物和/或氮化物，除了各元素的碳化物或氮化物之外，还可以考虑包含多种金属元素成分的碳化物或氮化物，或者，同时含有碳和氮的固溶体。

20 在本发明中，从所述储存器的开口侧看到的电子发射材料的暴露面2a处第一成分的含量百分比高于所述储存器的开口侧端面处第一成分的含量百分比。电子发射材料的暴露面处第一成分的含量百分比最好比所述储存器的开口侧端面处第一成分的含量百分比大1.2倍。通过使第一成分的含量百分比具有这样的分布，使得能够如上所述从辉光放电转移到弧光放电。

25 对于用来使第一成分的含量百分比具有所述分布的手段，没有作出特定的定义。例如，作为第一种手段，可以列举以下方法：使用于储存器的原始材料的成分与用于电子发射材料的原始材料的成分不同。作为第二种手段，可以推荐以下方法：使储存器表面上和电子发射表面上溅射保护层的成分不同。作为第三种手段，还可以提出以下



方法：使储存器表面上和电子发射表面上多孔的或网状的薄膜的溅射保护层的孔隙率不同。根据第二和第三种手段，储存器和电子发射材料可以具有相同的成分。可以把第一至第三种方法中的两种或更多种方法结合起来。

- 5 可以采用电子探针微分析法（EPMA）来测量在从储存器的开口侧看到的电子发射材料的暴露面处第一成分的含量百分比以及在所述储存器的开口侧端面处第一成分的含量百分比。为了利用 EPMA 进行测量，把任选的计数作为每一种元素的阈值，并且假定所述元素存在于呈现计数超过阈值的区域内，比较第一成分的含量百分比。

10

制造放电管电极的方法

将进一步涉及制造所述电极的方法。

图 2 显示制造工艺过程，而基本的工艺流程类似于制造普通陶瓷的工艺过程。

15

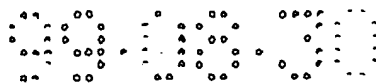
在本工艺过程中，根据储存器和电子发射材料的成分对原始材料进行称重和混合（步骤 S1）。准备用作原始材料的混合物可以是氧化物或者准备通过焙烧而成为氧化物的混合物，并且，起初，最好用 BaCO_3 ， SrCO_3 和 CaCO_3 作为包含第一成分的混合物，并且最好把 ZrO_2 和 TiO_2 作为包含第二成分的混合物，最好把 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 作为包含第三成分的混合物。可以依靠球磨法、摩擦磨法、共沉淀发或其它方法中的任一种进行混合。

20

对混合后的原始材料进行预烘焙（步骤 S2）。不特别限制预烘焙条件，一般是在 800 至 1300 °C 下烘焙 30 分钟至 5 小时。可以对粉末或者粉末成形体进行所述预烘焙。

25

用球磨法或者风动粉碎法（步骤 S3）将预烘焙后所得到的材料粉碎，于是制备了预烘焙后的材料的粉末，并且利用包含如聚乙烯醇、聚乙烯乙二醇或聚乙烯氧化物的有机粘结剂的含水溶剂将它粒化（步骤 S4）。粒化方法没有特别限制，可以依靠，例如喷雾干燥法、



挤压粒化法、滚动粒化法、或者利用研钵或碾锤的方法。通过控制准备为粒化而添加的粘结剂的量,就可以控制电子发射材料的孔隙率百分比。此外,还可以在粒化之后,通过添加有机高聚合化合物来控制这种百分比。

5 用于储存器的颗粒被压制和加工成储存器形状的构形(步骤 S5)。所用的压力最好是 20 至 500Mpa。把用于电子发射材料的颗粒填充到所述成形件中。填充时最好不施加压力。如果施加压力,则
10 不管在粒化时添加的粘结剂和其它高聚合化合物的数量是多少,都不能在电子发射材料中形成预定的孔隙,使得不能够利用足以发射热电子的热储备效应。因此,当激励放电时必须预热。为了避免电子发射材料在放电时脱落,希望储存器内的颗粒与储存器周边的几乎所有其它颗粒接触,为了实现这样的条件,如果需要,可以在不使颗粒变形的限度内施加压力。

15 储存器和填充在其中的颗粒被还原并且同时被焙烧(步骤 S7),以便制造出烧结产品(电极)(步骤 S8)。焙烧的保护气氛最好是例如氢或一氧化碳的还原气体,例如氩或氮的惰性气体,或者分别包含中性气体或还原气体的惰性或中性气体。烘焙之后,储存器的密度最好是理论密度的 60 % 或更高,尤其是 85 % 或更高。这里,储存器的密度是根据该储存器的尺寸得到的,而理论密度是根据晶体结构得到的。可以通过以下方法进一步改进本发明的效果:把电子发射材料的
20 孔隙率设定在上述范围以及使储存器密闭,并且,如后面所述,可以使在储存器和电子发射材料的表面上产生的碳化物和氮化物的数量不同。

25 为了在电极的表面形成碳化物,只要把它们在分别包含含碳化合物气体的惰性或者中性气体的气氛中焙烧就足够了。借助在焙烧时未充分去除的粘结剂,可以通过提供来自粘结剂或有机高聚合化合物的碳来形成碳化物。还可以通过以下方法进一步形成碳化物:利用局部由碳构成的焙烧炉,把碳粉或有机高聚合化合物装入所述炉中,或者



把成形的产品埋入碳粉或有机高聚合化合物中。可以把上述方法中的两种或更多种结合在一起。在这些方法中，这样的方法是可取的：该方法把来自保护气氛、炉料或碳粉中的碳送入所述炉中。另一方面，为了在电极表面形成氮化物，被它们置于氮气氛中或者包括含氮化合物的气氛中就足够了。这种方法和形成碳化物的方法结合在一起使用，就能够形成碳化物和氮化物。

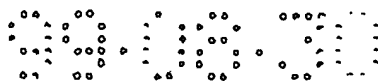
此外，当储存器和电子发射材料具有相同的成分时，储存器表面的单位面积的碳化物的数量大于电子发射材料表面的单位面积的碳化物的数量。这种情况适用于氮化物，因为，形成的用于储存器的产品受压，而用于电子发射材料的颗粒不受压。从储存器和电子发射材料的晶粒周围生长碳化物和氮化物，以便覆盖晶粒，于是，生成薄膜，并且，这时，由于在用压力形成的储存器中所述生长更快速地进展，所以，被碳化物或氮化物覆盖的区域宽于电子发射材料的被碳化物或氮化物覆盖的区域。因此，如果两者具有相同的成分，则储存器中第一成分的含量百分比比较高，并且，在本发明中，为了省去生产工艺步骤，两者具有相同的成分。

除了所述各种方法外，本发明采用真空淀积法或者溅射法，以便在电极表面上形成包括碳化物和/或氮化物的溅射保护层。当使用这些方法时，在碳化物和/或氮化物完整地覆盖淀积表面之前停止薄膜的生成。

焙烧温度最好是 1400 °C 至 2000 °C。如果温度太低，则混合氧化物或者含氮的混合氧化物的生成反应没有充分地进行，使得在接通灯的电源时电子发射材料容易蒸发，所以，利用上述方法难于生成碳化物或氮化物。相反，如果温度太高，则使得颗粒被融化，难于使电子发射材料具有所需要的特性。

放电灯

图 3 举例说明构成采用根据本发明的电极的放电灯的实施例，并



且, 仅仅示出灯管端部附近区域。该放电灯具有能够使灯管毛细化的结构。

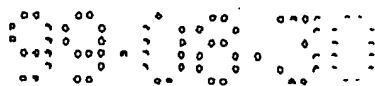
该放电灯在内部涂有荧光物质并且具有气密的灯泡9。灯泡9被密封, 里面装有稀有气体(He, Ne, Ar, Kr和Xe中的至少一种)。稀有气体的压力最好是1330至22600 Pa。通过把所述压力确定在这个范围, 可以获得高的亮度和长的寿命。

引线5插入灯泡9的端部, 并且与其在灯泡9中的延长部分6形成一个整体。延长部分6与导电管7连接。如果能够利用其它方法进行这种连接, 则不需要所述引线的延长部分6。导电管7最好由高导电率材料构成。如果使用较少放气的材料, 例如镍(Ni), 则这是我们所希望的, 因为, 在制造放电灯时要检查是否产生含有杂质的气体。导电管7可以由陶瓷构成。在导电管7内, 设置与它接触的储存器1, 而在储存器1内, 装满电子发射材料2。在导电管7的储存器1和引线的延长部分6之间, 设置填充有水银扩散材料3的金属管4。金属管4是两端开口的柱体, 并且可以由金属、例如Ni制成。导电管7在其围绕金属管4的部分处加工有一些长缝形开口(未示出)。通过对金属管4进行高频加热(frequency heating)来蒸发水银扩散材料3中的水银, 而蒸发的水银穿过金属管4和引线的延长部分6之间的间隙以及金属管4和储存器1之间的间隙、从所述长缝形开口释放到放电空间10。所述开口不限于长缝, 而可以是任何形状, 只要它能释放所述蒸发的水银并且不妨碍支撑储存器1。水银扩散材料3不是必不可少的, 而可以这样设置: 在密封工艺过程中将水银送入灯泡中。

本发明的电极不限于像图3中那样构成的放电灯, 而可以用于其它放电灯, 例如上述各公开中已经提出的各种类型的放电灯。

实施例1

选择Ba作为第一成分。选择Zr作为第二成分, 而选择Ta作为



第三成分。准备了 BaCO_3 、 ZrO_2 和 Ta_2O_5 作为它们的原始材料。按照以下要求称出用于产生电子发射材料的各种原始材料的重量：使得 Ba、Zr 和 Ta 的比例为：

$$\text{Ba} : \text{Zr} : \text{Ta} = 1.3 : 0.2 : 0.8$$

5 并且在球磨机中对它们进行 20 小时湿法混合。用类似的方法称出用于制造储存器的各种原始材料的重量并且将它们混合，使得所述比例为：

$$\text{Ba} : \text{Zr} : \text{Ta} = 1.0 : 0.5 : 0.5$$

10 接着，将所述混合物干燥并且在 10Mpa 的压力下成形。把成形后的物质在 1100 °C 的温度下在空气中临时烘焙 2 小时。将得到的产品置于球磨机中进行 20 小时湿式研磨，然后干燥，添加包含聚乙烯醇的含水溶液，利用研钵和碾锤做成球状，并且粒化。

15 在 200 Mpa 的压力下把储存器用的颗粒制成一端开口而另一端封闭的柱体（密度：3.6 克/立方厘米）。在制成的储存器中填满电子发射材料用的颗粒，在氮气流保护气氛的碳炉中在 1600 °C 温度下烘焙 2 小时，于是，生产出表 1 中所示的电极样品第 104 号。该样品的尺寸是：外径 2.3 毫米，内径（颗粒支撑部分的直径）1.7 毫米，以及长度 1.7 毫米。该储存器的密度是 6.8 克/立方厘米，这是理论密度的 90 % 或更多些、在这样品中，电子发射材料的金属元素的比例是：

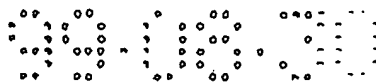
20
$$\text{Ba} : \text{Zr} : \text{Ta} = 1.0 : 0.2 : 0.7$$

而储存器的金属元素的比例是

$$\text{Ba} : \text{Zr} : \text{Ta} = 1.0 : 0.5 : 0.5$$

这些比值是利用 X 射线荧光分析法测量的。

25 在表 1 中，“A”代表从储存器的开口侧看到的电子发射放电材料的暴露面中第一成分的含量百分比，而“B”是储存器的开口侧端面处第一成分的含量百分比。因此， $A/B > 1$ 的样品是本发明的样品。这里，用借助 EPMA 测量到的大量的第一成分的比值（面积比值）来表示所述含量百分比。为了利用 EPMA 进行测量，把计数



相对于待测量的元素分成7个等级，并且，判断存在于其中计数大于等级3的区域的元素。划分计数的等级数以及确定阈值的位置不影响关于是否满足 $A/B > 1$ 的判断。

除了电子发射材料的不同成分以及Ba对所有金属元素的比较低的比值、 A/B 比较小之外，以同第104号相同的方法制造表1中的第101至103号样品。

用于测量 A/B 的EPMA图象示于图4至9中。在这些图象中，从储存器的开口侧看所述电极。图4和5分别是样品第104号的Ba分布和Ta分布，图6和7分别是样品第102号的Ba分布和Ta分布，而图8和9分别是样品第101号的Ba分布和Ta分布。在这些图象的每一个图象中，高亮度的区域是元素密度高的区域。

图4是本发明的样品，其中，储存器表面中的Ba较少，而电子发射材料表面的Ba较多。图6是对比样品，其中，较多的Ba不但存在于电子发射材料的表面，还存在于储存器表面。图8也是对比样品，其中，储存器表面中和电子发射材料的表面中Ba较少。另一方面，关于Ta的分布，图5、7和9中的每个图显示Ta存在于两者中。

表1中的孔隙率是样品的可用于扫描电子显微镜的照片中的截面的电子发射材料的孔隙率。通过在成形体中除了颗粒之外填入有机高聚合化合物（酚醛树脂）并且控制填充的数量来调节所述孔隙率百分比。关于样品第104号，图10显示了平行于轴方向的截面的扫描电子显微镜的照片。从照片可以看到，电子发射材料是针状的并且与储存器成一体。样品的放电表面的平均曲率半径是10至50微米。

这些电极样品装入以下的放电灯中：灯泡的总长度100毫米，外径5毫米，密封气体Ar，密封压力9.3 kpa，密封物质Hg，激励源的频率30 kHz，灯电流30毫安，以便测量从辉光放电到弧光放电的转移时间TGA。结果示于表1中。

从表1可以看到，当 $A/B > 1$ 时，转移时间TGA非常短，例如，0.5秒或更小。

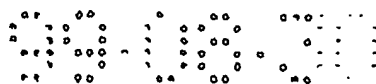
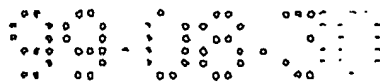


表 1

样品号	A/B	孔隙率 (%)	TGA (秒)
101 (对比)	0.7	60	25
102 (对比)	1.0	60	22
103	1.2	60	≤0.5
104	5.0	60	≤0.1

关于样品第 104 号, 进行了粉末 X 射线衍射。对用以下方法制造的电极样品进行了粉末 X 射线衍射: 该方法除了电子发射材料的成分、储存器的成分以及烘焙条件的至少局部改变外, 与样品第 104 号的相同。结果, 在电子发射材料和储存器中的每一个中证实了以下晶体中的至少一种晶体: $Ba_7Ta_6O_{22}$, $BaTaO_2N$, $Ba_5Ta_4O_{15}$, $Ba_6ZrTa_4O_{18}$ 以及 $BaZrO_3$ 。根据 X 射线衍射的峰值位置的移动, 假定在每种晶体中发生 Zr 代替 Ta 的一部分以及 Ta 代替 Zr 的一部分。在按照这种测量提供的 X 射线衍射图中, 图 11 和 12 例示了样品第 104 号的电子发射材料和储存器的 X 射线衍射图, 图 13 至 15 例示了其它样品的电子发射材料和储存器的 X 射线衍射图。图 15 是利用 Cr-K α 的图, 而其它是 Cu-K α 。图 12, 14, 15 显示不包含氮化物的混合氧化物材料的 X 射线衍射图。图 13 显示包含氮化物的混合氧化物材料的 X 射线衍射图。图 11 显示以下材料的 X 射线衍射图: 该材料既包含不含有氮化物的混合氧化物材料又包含含有氮化物的混合氧化物材料。由于用粉末 X 射线衍射法不能清楚地证实储存器表面中碳化物的存在, 所以, 用相同的成分、成形压力和烘焙条件制造了盘形的烧结体, 并且对该烧结体进行 X 射线衍射。结果示于图 16 中, 从图中可以看到, 在所述烧结体的表面上形成 TaC 薄膜。用扫描电子显微镜来观察该 TaC 薄膜, 它是晶体薄膜。用 4 端子法测量该 TaC 薄膜的比电阻, 该电阻是 60 至 180 $\mu\Omega\text{cm}$ 。厚度是 3 至 5 微米。



实施例 2

按照与样品第 104 号的相同的方法制作电极样品,除了这样混合原始材料,使得金属元素的比例是以下的值之外:

$$\text{Ba} : \text{Zr} : \text{Ta} = 1.2 : 0.3 : 0.7$$

5 即,在这个实施例中,在电子发射材料和储存器中原始材料的混合比是相同的。即时样品的 A/B 值是 2.0, 并且,被包含在本发明范围内。

实施例 3

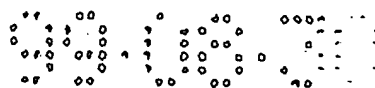
10 按照与实施例 1 的样品第 104 号的相同的方法制作电极样品,除了孔隙率是表 2 中所示的那样之外。就这些样品而论,监控转移时间 TGA, 使它与实施例 1 的相同。此外, 监控弧光放电的持续时间, 以便检查弧光放电的寿命。结果示于表 2 中。

表 2

样品号	孔隙率 (%)	TGA (秒)	弧光放电寿命 (小时)
201 (对比)	40	≥ 10	≤ 70
202	45	≤ 0.1	≥ 4000
104	60	≤ 0.1	≥ 4000
203	70	≤ 0.1	≥ 4000
204	80	≤ 0.1	≥ 4000
205 (对比)	85	≤ 0.1	≤ 2900

25 从表 2 可以看到,通过把孔隙率百分比确定在 45 % 至 80 %, 把 TGA 缩短为 0.1 秒或更短, 并且可以得到 4000 小时或更长的弧光放电寿命。相反, 如果孔隙率百分比是 40 %, 则 TGA 显著变长, 例如, 超过 10 秒, 并且, 寿命被缩短很多。即使孔隙率百分比是 85 %, 寿命也被缩短, 因为, 在点燃所述灯时电子发射材料脱落。

30 表 2 中样品的 A/B 都超过 5。



实施例 4

按照与表 2 中样品第 104 号的相同的方法制作电极样品,除了放电面的平均曲率半径是表 3 中所示的之外。通过把制成的颗粒分类并且控制颗粒度来改变放电面的平均曲率半径。

关于这些样品,灯电流具有表 3 中所示的值,并且,检查了电弧点的稳定性。结果示于表 3 中。表 3 中所示的数值是:

○: 在 10 小时以上的时间内电弧点不移动,

△: 在 5 分钟内电弧点移动,

×: 无弧光放电 (仅有辉光放电, 此处, 整个电极放电)

表 3

平均曲率半径 (微米)	灯电流 (毫安)						
	5	15	30	50	100	300	500
5	△	△	△	△	△	△	△
10	○	△	△	△	△	△	△
15	○	○	○	△	△	△	△
30	○	○	○	○	△	△	△
75	×	○	○	○	○	○	△
100	×	×	○	○	○	○	○
150	×	×	×	×	×	○	○
250	×	×	×	×	×	×	×

从表 3 可以看到, 当灯电流是 5 至 50 毫安时, 如果把放电面的平均曲率半径选择在从 10 至 150 微米的范围内, 那么, 可以在长时间内、在没有电弧点漂移的状态下维持放电。如果电弧点移动, 则发生电压变化并且容易引起离子溅射, 产生对电子发射材料的热冲击, 导致缩短电极寿命。

说明书附图

图 1

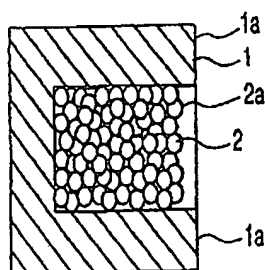


图 2

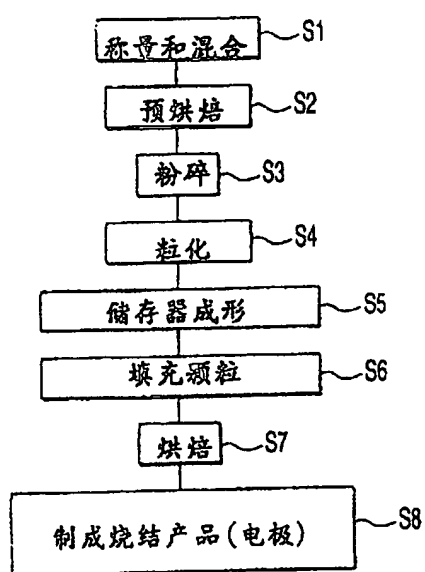


图 3

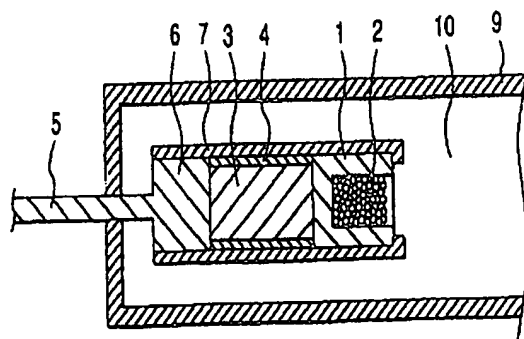


图 4

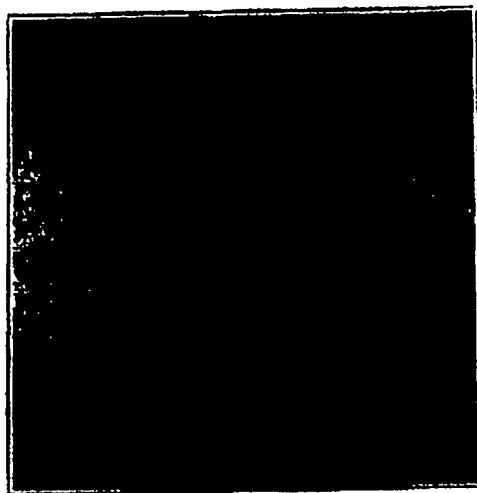


图 5

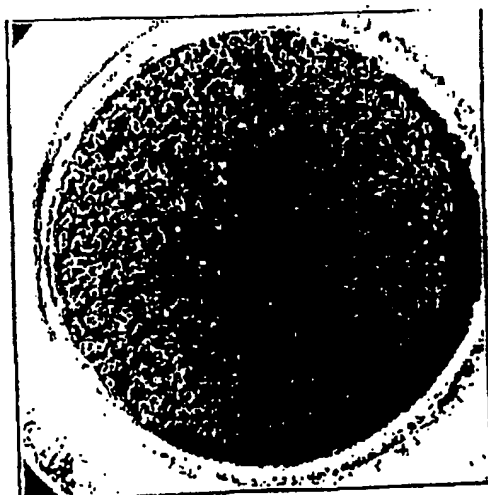


图 6

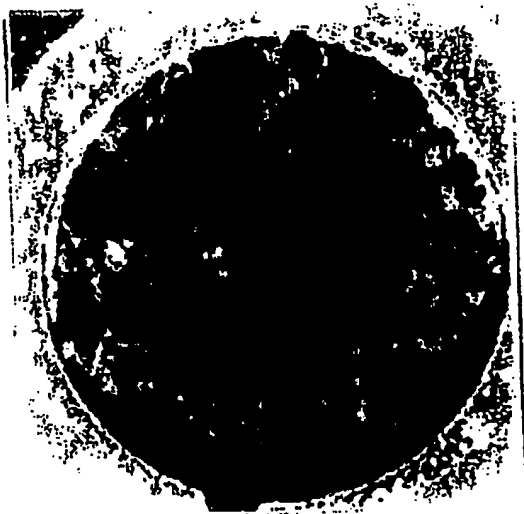


图 7

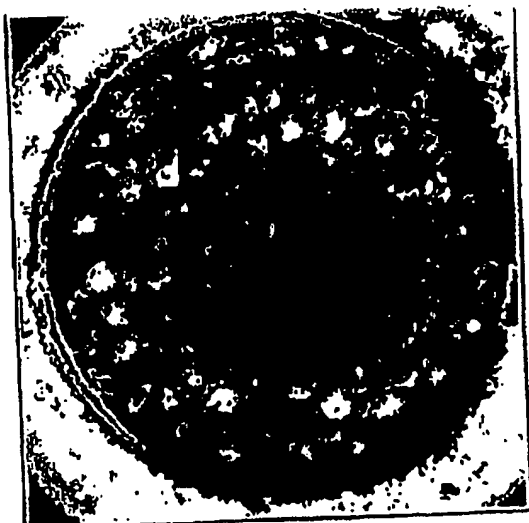


图 8

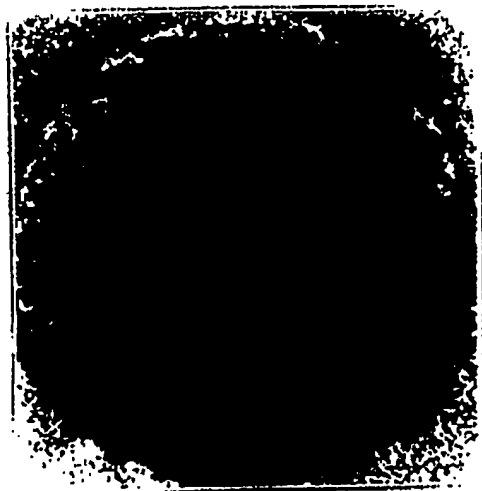


图 9

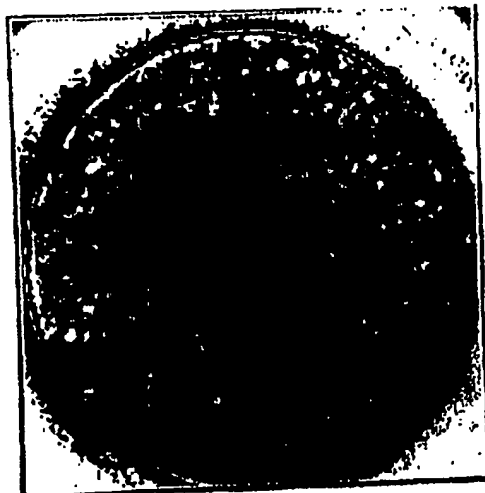
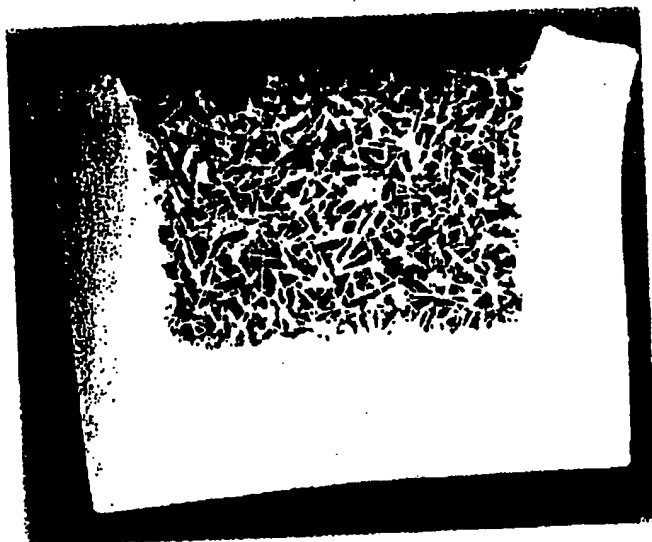


图 10



00000000

图 11

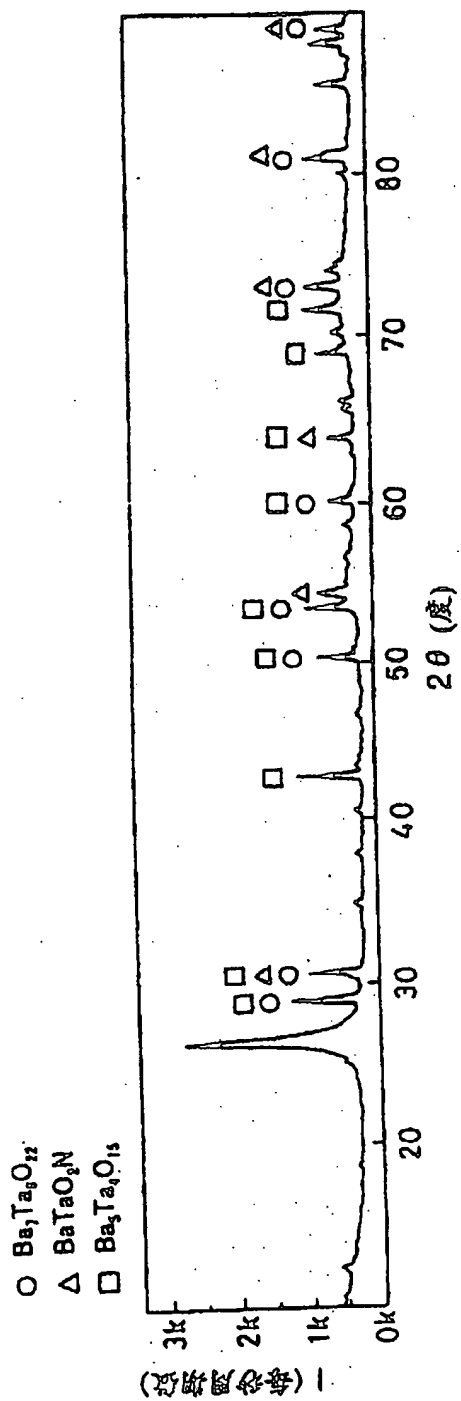
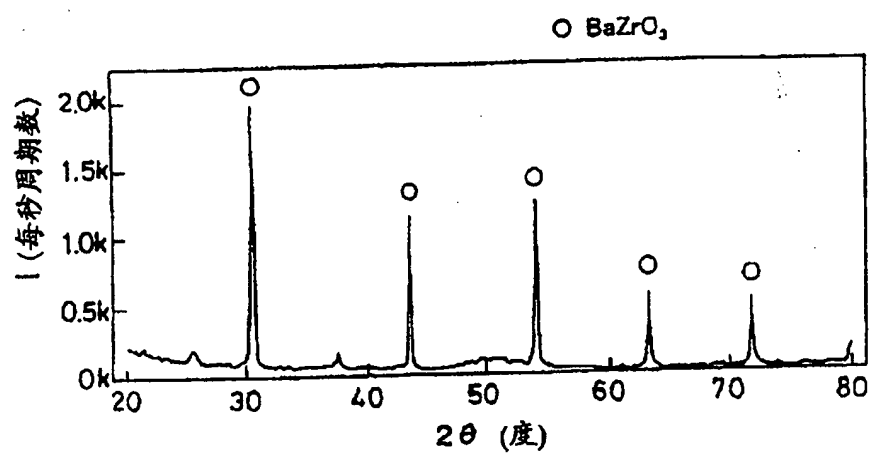
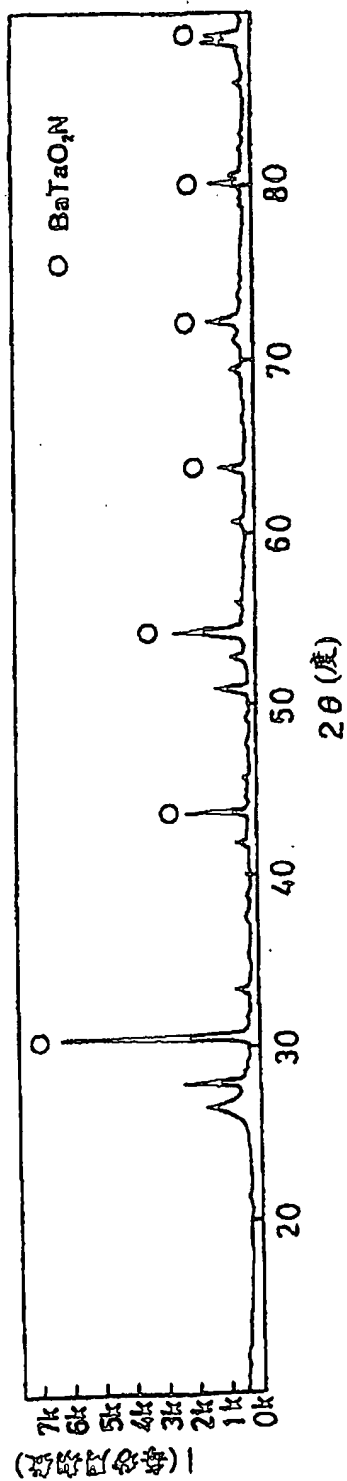


图 12



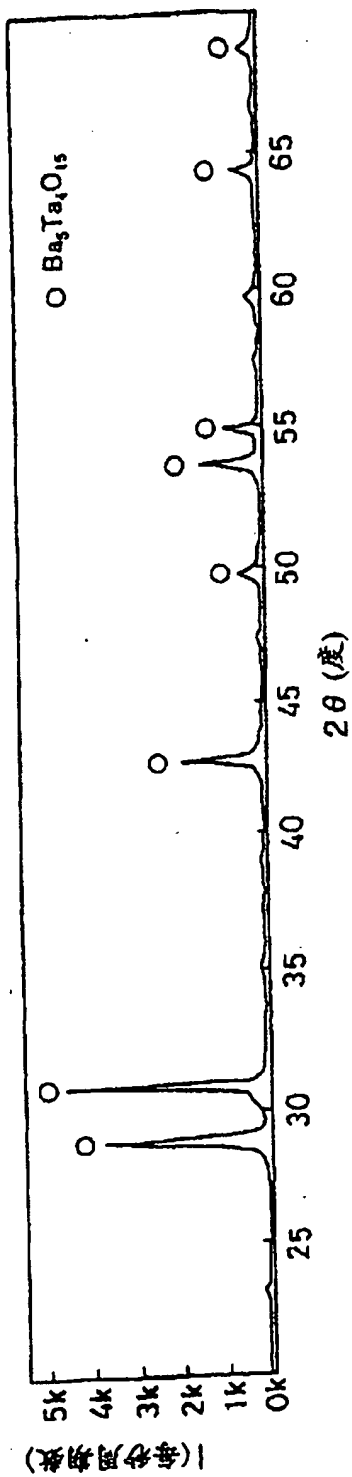
000001

图 13



000000

图 14



0000

图 15

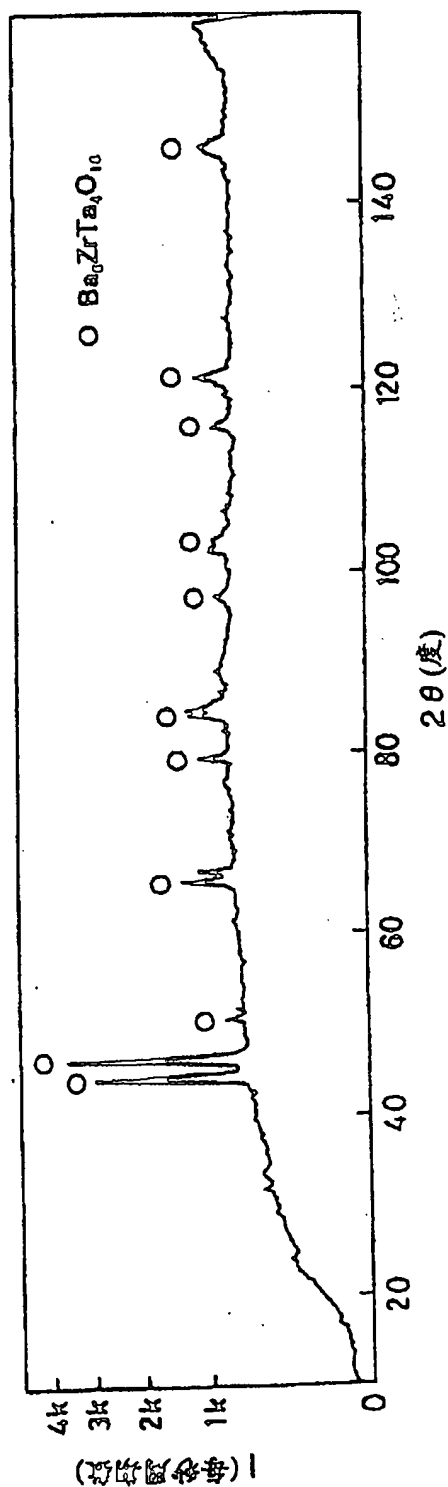
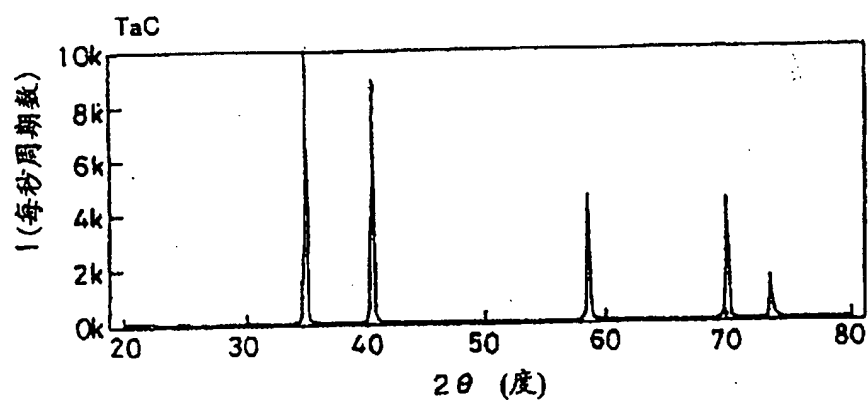


图 16



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.